

DERWENT-ACC-NO: 1979-51009B

DERWENT-WEEK: 197928

DE 2,758,006

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Epoxide! resin powder for coatings and mouldings -
contains polyester as hardener and alkylimidazole cpd.
as accelerator

INVENTOR: HOTZE, H; JOHANNES, G

PATENT-ASSIGNEE: HOECHST AG[FARH]

PRIORITY-DATA: 1977DE-2758006 (December 24, 1977) , 1976DE0609361 (March 28, 1979)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAINIPC
DE 2758006 A	July 5, 1979	N/A	000	N/A
DE 2758006 C	June 9, 1982	N/A	000	N/A

INT-CL (IPC): C08L063/00, C08L067/00 , C09D003/58

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 2758006A

BASIC-ABSTRACT:

Parent patent describes a powdered binder based on mixts. of epoxide resins (I), polyesters (II) with free COOH gps. as hardener and alkylimidazole deriv(s). (III) of formula in an amt. of 0.05- 5 wt.% w.r.t. (II) as accelerator where R is H or alkyl; R' is H or 1- 4 C alkyl and X is as R' or vinyl. In this patent of addition, R is 5- 23, pref. 10 - 18 C alkyl, a 6 - 10 C aromatic gp. or benzyl and one of the R gps. can be H.

USE/ADVANTAGES

The mixt. hardens rapidly and gives high quality coatings, which are resistant to discoloration, have high impact strength and good resistance to detergents and give good protection against corrosion. It can be applied, e.g. to metals, by (electrostatic) spraying or fluidised sintering. The binder is also useful for the prodn. of mouldings.

TITLE-TERMS: POLYEPOXIDE RESIN POWDER COATING MOULD CONTAIN POLYESTER HARDEN
ALKYL IMIDAZOLE COMPOUND ACCELERATE

DERWENT-CLASS: A21 A32 A82 G02

CPI-CODES: A05-A01B; A05-E01A; A08-D02; A08-D03; A12-B04C; G02-A02E; G02-A02G;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0004 0034 0037 0038 0228 0231 0418 0502 0537 1282 1293 1329 1373
1450 1458 1460 1462 1487 1601 2020 2198 2286 2299 2302 2326 2327 2420 2422 2424
2426 2439 2493 2494 2542 2545 2589 2607 2608 2617 2685 2718 2728 2792
Multipunch Codes: 011 03& 034 038 04 074 075 077 081 082 106 143 146 155 157
160 163 164 165 166 168 169 170 199 208 220 221 226 23 231 27& 273 299 311 336
341 359 368 37& 386 393 400 415 431 432 434 47& 473 476 477 479 516 518 541 545
548 551 556 609 656 686 720 725

⑤

Int. Cl. 2:

C 08 L 63/00

⑥ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DE 27 58 006 A 1

⑪

Offenlegungsschrift 27 58 006

⑫

Aktenzeichen:

P 27 58 006.9

⑬

Anmeldetag:

24. 12. 77

⑭

Offenlegungstag:

5. 7. 79

⑮

Unionspriorität:

⑯ ⑰ ⑱

②

Bezeichnung:

Schnell härtbares, pulverförmiges Bindemittel

③

Zusatz zu:

P 26 09 361.8

④

Anmelder:

Hoechst AG, 6000 Frankfurt

⑤

Erfinder:

Johannes, Gerhard, Dipl.-Chem., 6204 Taunusstein; Hotze, Hermann,
6200 Wiesbaden

DE 27 58 006 A 1

Hoe 77/A 016

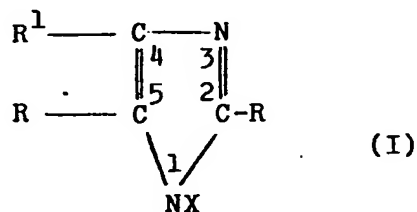
T i t e l

Schnell härtbares, pulverförmiges Bindemittel

(Zusatz zu Patent, Patentanmeldung P 26 09 361.8)

Patentanspruch :

1. Pulverförmiges Bindemittel auf der Basis von Mischungen aus Epoxydharzen, Polyestern mit freien Carboxylgruppen als Härter und mindestens einem Alkylimidazol-Derivat der Formel



in einem Anteil von 0,05 bis 5 Gewichts-%, bezogen auf das Polyesterharz, als Beschleuniger, worin
R Wasserstoff oder Alkyl,

R¹ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und

X Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Vinyl

bedeuten, nach Patent (Patentanmeldung P 26 09 361.8),

dadurch gekennzeichnet, daß

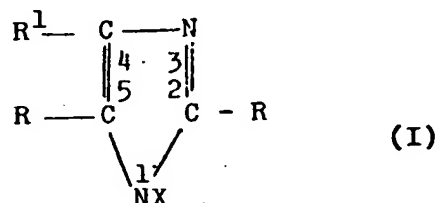
R Alkyl mit 5 bis 24, vorzugsweise 10 bis 18 C-Atomen,

einen aromatischen Rest mit 6 bis 10 C-Atomen oder Benzyl

bedeutet, wobei einer der Reste R Wasserstoff sein kann.

B e s c h r e i b u n g:

Das Hauptpatent (Patentanmeldung P 26 09 361.8) beschreibt ein pulverförmiges Bindemittel auf der Basis von Mischungen aus Epoxydharzen, Polyestern mit freien Carboxylgruppen als Härter und einem Beschleuniger, mit dem Kennzeichen, daß es mindestens eine bestimmte 5- oder 6-gliedrige heterocyclische Verbindung mit 2 bis 3 N-Atomen als alleinigen Heteroatomen, und zwar unter anderem der Formel



in einem Anteil von 0,05 bis 5 Gewichts-%, bezogen auf das Polyesterharz, als Beschleuniger enthält, worin

R Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen,

R¹ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder eine Nitrogruppe bedeutet, wobei sich jedoch stets nur eine Nitrogruppe am Ring befindet, und

X Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Vinyl bedeuten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist in weiterer Ausgestaltung des Gegenstandes des Hauptpatents nun ein pulverförmiges Bindemittel auf der Basis von Mischungen aus Epoxydharzen, Polyestern mit freien Carboxylgruppen als Härter und mindestens einem Alkylimidazol-Derivat der Formel (I) als Beschleuniger, worin

R Wasserstoff oder Alkyl,

R¹ Wasserstoff oder Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen und

X Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 C-Atomen oder Vinyl

bedeuten, nach Patent (Patentanmeldung P 26 09 361.8),
das dadurch gekennzeichnet ist, daß

R Alkyl mit 5 bis 24, vorzugsweise 10 bis 18 C-Atomen, ein
aromatischer Rest mit 6 bis 10 C-Atomen oder Benzyl bedeutet,
wobei einer der Reste, vorzugsweise in 5-Stellung, Wasserstoff
sein kann.

Vorzugsweise beträgt der Anteil des Beschleunigers in den
erfindungsgemäßen Bindemitteln 0,1 bis 2 Gewichts-%.

Auch die Bindemittel nach vorliegendem Zusatzpatent ergeben
nach der Härtung überraschenderweise vergilbungsbeständige
Überzugsschichten mit hoher Schlagzähigkeit und guter Deter-
gentienbeständigkeit. Somit wird durch die vorliegende Erfindung
eine Erweiterung der Basis für schnellhärtende Pulvermischungen,
die Überzüge hoher Qualität ergeben, erreicht.

Geeignete Beschleuniger sind beispielsweise solche der Formel (I),
wie Alkylimidazole, die in mindestens einer der 2- und 5-Stellungen
durch Alkyl mit 5 bis 24 C-Atomen, Phenyl, Naphthyl oder Benzyl
substituiert sind, wie 2-Undecyl-imidazol, 2-Heptadecyl-imidazol,
2-Phenyl-imidazol, 2-Benzyl-imidazol. Die vorstehend genannten
Beschleuniger können jeweils allein oder in Kombination, gegebenen-
falls auch zusammen mit den im Hauptpatent genannten Beschleunigern
eingesetzt werden.

Geeignete Polyester und Epoxydharze sind beispielsweise die in
Hauptpatent genannten. Genannt seien beispielsweise solche

909827/0201

/4

Polyester auf der Basis von Terephthalsäure, Isophthalsäure, o-Phthalsäure, Adipinsäure, 1,8-Napthalindicarbonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Tetrachlorphthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexachlor-endomethylen-tetrahydro-phthalsäure, Trimellithsäure, Trimesinsäure, Pyromellithsäure, Cyclopentadiendicarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, Cyclopentantetracarbonsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Bicyclooctentricarbonsäure oder Diels-Alder-Addukten des Maleinsäureanhydrids oder anderen α,β -ungesättigten Dicarbonsäuren und dergleichen bzw. deren Gemischen. Als Alkoholkomponente sind zweiwertige Alkohole mit 2 bis 24 C-Atomen geeignet, wie Äthylenglykol, Propandiole, Butandiole, Dimethylolcyclohexan, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, Diäthylenglykol, Hexandiol, Triäthylenglykol, Dihydroxybutyläther, hydriertes Bisphenol, äthoxyliertes und propoxyliertes Bisphenol oder entsprechend modifiziertes Bisphenol, Diole, die zusätzlich noch Äthergruppen enthalten, wie der Dimethyläther des Pentaerythrits. Die Diole sind auch im Gemisch mit höherwertigen Alkoholen verwendbar, z.B. Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Hexantriol usw. Der Anteil der mehr als zweiwertigen Alkohole soll jedoch höchstens 70 Mol% der Alkoholkomponente ausmachen, um eine unerwünschte Vernetzung zu vermeiden.

Als carboxylgruppenhaltige Polyesterharze können auch estergruppenhaltige Mischpolymerisate, die noch freie Carboxylgruppen enthalten, verwendet werden. Geeignete Mischpolymerisate sind beispielsweise solche von höchstens zweibasischen Säuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, mit anderen copolymerisierbaren Monomeren, wie Styrol, Äthylen, Acryl- oder Methacrylsäureestern, Acryl- oder Methacrylnitril, Acryl- oder Methacrylamid, Allylverbindungen oder dergleichen.

Geeignete Epoxydharze sind beispielsweise solche auf der Basis mehrwertiger Phenole, wie Diphenylolpropan, Triphenylolpropan, Diphenylolmethan und Epihalogenhydrinen, vorzugsweise

Epichlorhydrin oder Glycerinhalogenhydrin, die gegebenenfalls auch z.B. durch Alkyl, Alkoxy-, Halogen- und/oder Nitrogruppen substituiert sein können.

Die Epoxydwerte der Epoxydharze können zwischen 0,05 und 0,25 schwanken; ihre Viskositäten in 40%iger Diäthylenglykol-mono-butyläther-Lösung/25°C können beispielsweise im Bereich von 80 bis 5000 mPa.s liegen.

Das Gewichtsverhältnis vom Epoxydharz zum Polyester kann z.B. 80:20 bis 20:80, vorzugsweise 40:60 bis 60:40 betragen. In einzelnen Fällen kann es auch außerhalb dieses Bereichs liegen.

Zweckmäßig werden Polyester mit einer Säurezahl von 30 bis 180, vorzugsweise 70 bis 130 eingesetzt. Der Schmelzpunkt der Polyester- und der Epoxydharze liegt im allgemeinen über 50°C, vorzugsweise über 65°C und ist zweckmäßig nicht höher als 150°C.

Das Homogenisieren beider Harze geschieht zweckmäßig bei Temperaturen zwischen 70 und 130°C, vorzugsweise zwischen 90 und 110°C, z.B. in einem Extruder. Es ist auch möglich, daß das Bindemittel zusätzlich noch Füllstoffe, Pigmente und gegebenenfalls weitere übliche Zusatzstoffe, wie Gleitmittel, Verlaufmittel, Kraterverhütungsmittel oder dergleichen enthält.

Geeignete organische und anorganische Füllstoffe sind beispielsweise Holzmehl, Cellulosemehl, Textilschnitzel, Asbestmehl, gemahlener Kalkstein, Dolomit, feinverteilte Kieselsäure, insbesondere Quarzmehl, Glasmehl, Calcium-Aluminium-Silikate, Glimmer oder dergleichen.

909827/0201

/6

Geeignete Pigmente sind z.B. Titandioxyd, Ruß, Eisenoxydrot, Eisenoxydschwarz, Cadmiumgelb, Chromoxyd oder dergleichen. Es ist zweckmäßig, die Zusatzstoffe schon in die Schmelze eines der Harze, vorzugsweise der Polyesterharze, einzumischen, um eine bessere Homogenität der Mischung zu erzielen.

Nach der Extrusion wird das so erhaltene Extrudat nach entsprechender Kühlung durch Mahlung zerkleinert.

Die Teilchengröße des Pulverlackes kann im allgemeinen zwischen 20 und 200 μm liegen, wobei zum Sprühen meistens Teilchen im Bereich von 30 bis 100 μm und zum Wirbelsintern meistens Teilchen im Bereich von 30 bis 200 μm verwendet werden.

Mit Hilfe der erfindungsgemäßen Pulvermischungen lassen sich mit Vorteil Überzüge mit Schichtdicken von 35 bis 400 μm , vorzugsweise 50 bis 200 μm erzielen; diese gewährleisten einen guten Kantenschutz. Beispielsweise werden nach dem elektrostatischen Verfahren Schichtdicken von z.B. 35 bis 100 μm erhalten, nach dem Wirbelsinterverfahren solche von z.B. mindestens 100 μm . Diese wärmegehärtete Überzüge stehen den in konventioneller Weise aus Lösungen hergestellten Lackschichten im Eigenschaftsbild in keiner Weise nach. Insbesondere wird ein guter Korrosionsschutz erzielt. Es ist auch möglich, die erfindungsgemäßen Bindemittel zur Herstellung von Formkörpern einzusetzen.

Im folgenden sind % Gewichts-% und T Gewichtsteile.

Herstellung der Carboxylgruppen enthaltenden Polyesterharze

A) 57 T Terephthalsäure, 45 T Neopentylglykol, 13 T Trimellithsäureanhydrid, 1,43 T 2-Heptadecyl-imidazol werden bei 180 bis 230°C

so lange kondensiert, bis das Produkt eine Säurezahl von 120 hat.

B) Es wird verfahren wie bei Polyester A), nur werden anstelle des unter A) ^{verwendeten} 2-Heptadecyl-Imidazols 0,93 T des 2-Undecyl-Imidazols eingesetzt.

C) 54 T Terephthalsäure, 48 T Neopentylglykol, 13 T Trimellithsäureanhydrid werden in Gegenwart von 0,7 T des in 2-Stellung mit Heptadeyl substituierten Imidazols bei 180 bis 230°C umgesetzt, bis der Polyester eine Säurezahl von 65 hat.

D) 57 T Phthalsäureanhydrid, 48 T Neopentylglykol und 13 T Trimellithsäureanhydrid werden miteinander in Gegenwart von 0,64 T 2-Phenylimidazol wie unter A) so lange kondensiert, bis das Produkt eine Säurezahl von 80 hat.

E) 35 T Isophthalsäure, 20 T Adipinsäure, 45 T Neopentylglykol und 12 T Trimellithsäureanhydrid werden in Gegenwart von 0,3 T 2-Phenylimidazol wie nach A) so lange kondensiert, bis das Produkt eine Säurezahl von 100 hat.

F) 100 T des Copolymerisats aus 70% Methacrylsäure-methylester und 30% Methacrylsäure werden bei 180 bis 230°C zusammen mit 0,7 T 2-Benzylimidazol so lange umgesetzt, bis das Produkt eine Säurezahl von 70 hat.

G) (Vergleich) 57 T Terephthalsäure, 45 T Neopentylglykol und 13 T Trimellithsäureanhydrid werden miteinander wie beim Polyester A) eingesetzt, wobei jedoch kein Imidazolderivat der Formel (I) anwesend ist.

Beispiele

Herstellung des pulverförmigen Bindemittels

Die vorstehend aufgeführten Polyester werden jeweils im selben Mengenverhältnis mit dem Epoxydharz und dem Pigment homogen vermischt und pulverisiert.

1) 350 T Polyester A) werden mit 300 T Titandioxyd und 350 T eines Epoxydharzes aus Diphenylolpropan und Epichlorhydrin mit einem Epoxydwert von 0,1 bis 0,11, einem Epoxyäquivalentgewicht von 875 bis 1000, einem Schmelzpunkt von 93 bis 104°C (nach Durrans) und einer dynamischen Viskosität (40% in Diäthylenglykol-monobutyläther) von 430 bis 630 mPa.s innig vermischt. Die Mischung wird extrudiert und zu einer maximalen Teilchengröße von etwa 100 µm vermahlen.

2) bis 6) und Vergleich V: Es wird verfahren wie nach Beispiel 1), jedoch wird anstelle der Polyesterkomponente A) nunmehr jeweils eine der Polyesterkomponenten B) bis E) bzw. das Copolymerisat F) bzw. zum Vergleich der Polyester G) eingesetzt. Im Fall G) enthält das Polyesterharz und somit auch die Pulvermischung also keinen Katalysator.

Lacktechnische Prüfung

Die pulverförmigen Bindemittel wurden elektrostatisch auf ein phosphatiertes Stahlblech mit einer Schichtdicke von 50 bis 100 µm aufgebracht. Der erhaltene Überzug wurde bei 150°C 30 Minuten eingebrannt und der Schlagprüfung nach ASTM D 2794-67, der Prüfung der Erichsen-Tiefung nach DIN 53 156, der Waschlaugenbeständigkeit nach ASTM D 2248 und dem Aceton- und Xylolttest unterzogen. Die Prüfung der Waschlaugenbeständigkeit erfolgte

mit einer 1,5% Waschmittelflotte bei 74°C, die bis zu 240 Stunden einwirkte. Der Aceton- und der Xyloltest erfolgten jeweils durch Aufbringen eines mit der Prüfsubstanz getränkten Wattebauschs auf den Überzug und dessen Abdeckung durch ein Uhrglas oder eine Petrischale. Die Einwirkung betrug jeweils 30 s. Die Benotung erfolgte gemäß DIN 53 203 (0 = bester Wert, 5 = schlechtester Wert).

Prüfergebnisse

Die Ergebnisse der lacktechnischen Prüfung sind aus folgender Tabelle ersichtlich.

Probe gemäß Beispiel	1	2	3	V (Vergleich)
Schlagprüfung	160	160	160	4
Acetontest 30 s	3,5	3,5	4	5
Xyloltest 30 s	0	0	0	1
Erichsentiefung mm	9,7	9,5	8,8	3,2
Waschlaugen- beständigkeit h	240	200	200	50
Schichtdicke μm	70	70	70	70

Auch die Beispiele 4 bis 6 ergeben gehärtete Lacke mit sehr guten Eigenschaften.

- E n d e -

909827/0201

Pr. 16/42
20.12.77

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.